

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063849

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C10G 21/22

(21)Application number : 10-246541

(71)Applicant : FUJI KOSAN KK

(22)Date of filing : 18.08.1998

(72)Inventor : FUJITA TAKASHI
SUGIMOTO TAIRA
YAMAMOTO TAKASHI

(54) MANUFACTURE OF NON-CARCINOGENIC AROMATIC HYDROCARBON OIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a petroleum-based aromatic hydrocarbon oil, having an equivalent property to a conventional rubber process oil, but contg. almost no carcinogenic polycyclic aromatic compd., therefore, non-carcinogenic, safe, and not liable to pollute environment.

SOLUTION: A raffinate of an aromatic hydrocarbon oil having not less than 26% aromatic carbon content and less than 3.0% polycyclic aromatic hydrocarbon content, is obtd. by selectively extracting and removing carcinogenic polycyclic aromatic compds. using a petroleum-based aromatic hydrocarbon oil as a feed and dimethylsulfoxide as a solvent. The aromatic hydrocarbon oil thus obtd. has an equivalent property with the conventional rubber process oil, but has non-carcinogenic safety, and suitable for manufacturing many rubber products such as a tire.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63849

(P2000-63849A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.⁷

C 1 0 G 21/22

識別記号

F I

C 1 0 G 21/22

テマコード* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-246541

(22) 出願日 平成10年8月18日 (1998.8.18)

(71) 出願人 594094021

富士興産株式会社

東京都千代田区永田町2丁目4番3号

(72) 発明者 藤田 嶺

和歌山県海草郡下津町青枝4-8

(72) 発明者 杉本 平

和歌山県和歌山市内原968

(72) 発明者 山本 崇

和歌山県海南市藤白759-51

(54) 【発明の名称】 非発ガン性の芳香族炭化水素油の製造法

(57) 【要約】

【課題】従来より使用されているゴム用プロセスオイルと同等の性能を有し、且つ発ガン性の多環芳香族化合物をほとんど含まない、非発ガン性の安全で環境を汚さない石油系芳香族炭化水素油の製造法を提供する。

【解決手段】石油系芳香族炭化水素油を原料として、ジメチルスルホキシドを溶剤として用いた抽出操作によって発ガン性の多環芳香族化合物を選択的に抽出除去する事で、芳香族炭素含有量26%以上で且つ多環芳香族化合物含有量3.0%未満の芳香族炭化水素油を抽出残油として得る。

【効果】こうして得られた芳香族炭化水素油は、従来より使用されてきたゴム用プロセスオイルと同等の性能を有し、且つ非発ガン性の安全性を備えており、タイヤ等多くのゴム製品の製造に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジメチルスルホキシドを溶剤として用いて、石油系芳香族炭化水素油と混合接触せしめ、該炭化水素油から多環芳香族化合物を選択的に抽出除去し、I P 3 4 6 試験法に規定される発ガン性の多環芳香族化合物含有量3%未満で且つ ASTM D 2140 に規定される組成分析法による芳香族化合物を形成する炭素含有量26%以上の非発ガン性の芳香族炭化水素油を抽出残油として製造する方法。

【請求項2】 ジメチルスルホキシドによる抽出処理は、向流接触型の抽出塔を用いて、溶剤比0.8~4.7、塔頂温度90~135℃、塔底温度60~115℃の範囲で且つ塔頂温度より低い温度で行う事の特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項3】 原料として用いられる石油系芳香族炭化水素油が、沸点範囲260~680℃の潤滑油製造に用いられる留分を、更に潤滑油精製工程においてフルフラール、フェノールまたはn-メチルピロリドン等の極性溶剤で抽出処理して得られる、芳香族炭化水素化合物に富んだ抽出油である事の特徴とする特許請求の範囲第1または2項に記載の方法。

【請求項4】 原料として用いられる石油系芳香族炭化水素油が、減圧蒸留残さの脱れき油を更にフルフラール、フェノールまたはn-メチルピロリドン等の極性溶剤で抽出処理して得られる、芳香族炭化水素化合物に富んだ抽出油である事の特徴とする特許請求の範囲第1、2または3項のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、I P 3 4 6 試験法に規定される発ガン性の多環芳香族化合物（以下PCA (Polycyclic Aromatics) またはDMSO抽出分と言う事がある）をほとんど含まない、実質的に非発ガン性の芳香族炭化水素油の製法に関する。特に本発明は、ゴム、インク製品等の製造に使用される石油系芳香族炭化水素油の製法に関し、多環芳香族化合物をほとんど含まない、実質的に非発ガン性の芳香族炭化水素油の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に石油系芳香族炭化水素油が、原油の精製に於ける減圧蒸留より得られる沸点範囲240~650℃の潤滑油製造留分の溶剤抽出精製法において、芳香族炭化水素化合物を豊富に含む留分として製造されている事は当業者によく知られている。従って、原油の種類、抽出精製法の条件によって石油系芳香族炭化水素油は、その性状、化学的組成を異なるものの、基本的に成分として芳香族炭化水素化合物を相当量含んでいる事の特徴とする。

【0003】この石油系芳香族炭化水素油が、タイヤ等に使用される天然ゴムやSBR等のゴム用加工油及び原料SBRの伸展油として有用に使用されている事は当業

者によく知られている。即ち、これら石油系芳香族炭化水素油は、上記ゴムへの相溶性を利用して、ゴムの加工に於ける一連の作業性の改善及び加硫後の最終ゴム製品の物理的性質を改善するために添加されている。

【0004】このゴムとの相溶性を発現するために、これら石油系芳香族炭化水素油は典型的に ASTM D 2140 に規定される組成分析法で、実質的に芳香族炭化水素化合物含有量を意味する芳香環を形成する炭素含有量（以下芳香族炭素含有量、Ca%という事がある）を27~55%含んでいる。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、これら石油系芳香族炭化水素油は、成分として含む芳香族炭化水素化合物の中に、更に成分として10~50%の多環芳香族化合物を含んでいる。近年EU指令により、この多環芳香族化合物を3%以上含む石油製品は発ガン性ありと勧告された事から、世界的に石油製品の多環芳香族化合物低減の努力がなされている。

【0006】ゴム用プロセス油及び伸展油も例外でなく、多くの提案がなされているが、例えば日本特表平6-50524 (GB2252978, US5504135, EP575400)号では、粘度が32~50cSt.で、ASTM D 2007 に規定されるクレイゲル法による芳香族成分が30~55重量%、飽和炭化水素成分が40~65重量%、且つI P 3 4 6 法で測定される多環芳香族化合物即ちPCAが3%未満の石油系炭化水素油を提案しているが、このクレイゲル法による芳香族成分範囲では、ASTM D 2140 に規定される芳香族炭素含有量(Ca%)は26%以上に達せず、ゴムとの相溶性及び親和性を発現する事ができないため、従来より使用されてきた石油系芳香族炭化水素油の代替としては不適当なものであり、また特にSBRや天然ゴムに対しては全く使用に耐えないものであった。

【0007】更に、EP04179801号では、クレイゲル法による芳香族含有量50重量%以上、I P 3 4 6 試験法による多環芳香族化合物含有量3%未満のゴム用プロセスオイルを、本発明と同様に、減圧蒸留より得られる石油系潤滑留分を更にフルフラール、フェノールまたはn-メチルピロリドンに代表される極性溶剤で抽出処理して得られる芳香族炭化水素化合物に富む留分（以下エキストラクトとも言う）を原料として、向流接触型の抽出塔を用い、フルフラールによる低温抽出処理（塔頂：50~90℃、塔底：20~60℃）によって、多環芳香族化合物を抽出除去する事で抽出残油として得る方法を提案している。この方法は本発明に類似しているが、以下の点に於いて基本的に異なるものである。

【0008】第一に使用する抽出溶剤が全く異なっている事である。本発明ではジメチルスルホキシド（以下DMSOとも言う）を、多環芳香族化合物の溶解選択性が

高い所に着目して抽出溶剤として使用しており、EP04179801号で使用している、多環芳香族化合物のみならず非発ガン性の有用な芳香族化合物の溶解性もかなり高いフルフラールとは基本的に溶解選択性が異なっている。

【0009】この溶解選択性の差が、同時に抽出の操作条件にも影響し、フルフラールの様な芳香族炭化水素化合物の溶解力の高い溶剤では、必然的に塔頂：50～90℃、塔底：20～60℃の低温抽出処理を行わなければならない、本発明の様な高温抽出処理では有用な非発ガン性の芳香族化合物まで溶解してしまい、Ca26%以上の芳香族炭化水素油を高収率で得る事ができない。

【0010】一方低温抽出処理では、原料として使用するエキストラクトが芳香族化合物に富む留分であるため、低温での芳香族化合物の分子凝集または分子会合によって高粘性となるためそのハンドリングが難しくなり、温度によっては実質的にプロセスに供する事ができなくなる。

【0011】本発明では、多環芳香族化合物の溶解選択性が高く且つ非発ガン性の有用な芳香族化合物の溶解性の低いジメチルスルホキシドを抽出溶剤として使用するため、塔頂：90～135℃、塔底：60～115℃の高温抽出処理が適用でき、原料エキストラクトのハンドリングの問題は全く生じない。

【0012】また日本特表平7-501346号では、独自の突然変異誘発性指数と物理的特性の関数的な関係を確立し、それに基づくプロセス条件で、炭化水素常圧蒸留残油フィードストックから非発ガン性のブライトストック抽出物または脱れき油を製造する方法が提案されているが、この発明では実質的にPCA3%未満のEU指令を達しているとは言いがたい。

【0013】他にも、DE4038458号では臨界抽出法による方法、WO9528458号では空気酸化作用による方法など提案されているが、いずれも芳香族含有量が低くてゴムとの親和性を欠き、現行のゴム用プロセスオイルの代替に向かないものや、技術的及びプロセス的にコストがかかり過ぎる等、その性能とEU指令による発ガン性勧告即ちPCA3%未満を同時に満足する石油系芳香族炭化水素油を製造する、技術的にもコスト的にも有利な方法は提案されていない。これより非発ガン性の石油系芳香族炭化水素油の簡単且つ経済的な製造に対する強い要求がある。

【0014】

【発明の目的】よって本発明の目的は、ゴム用プロセスオイルとして、発ガン性の多環芳香族化合物(PCA)を含む現行の石油系芳香族炭化水素油と同等の性能を有する、非発ガン性の石油系芳香族炭化水素油の新規な製造法を提供する事によって、この要求を満足させる事である。

【0015】特に本発明の目的は、現行使用されている

石油系芳香族炭化水素油から、選択的に多環芳香族化合物を抽出除去し、簡単で且つ経済的に有利な非発ガン性の石油系芳香族炭化水素油の新規な製造法を提供する事である。

【0016】

【問題を解決するための手段】従来よりゴム用プロセスオイルとして使用されている石油系芳香族炭化水素油と同等の性能を有し、且つ発ガン性を有すIP346試験法による多環芳香族化合物を3%未満に減じた、安全で環境を汚さない新規な石油系芳香族炭化水素油は、多環芳香族化合物の選択的溶解性に優れたジメチルスルホキシドを溶剤として用い、向流接触型抽出塔で最も効果的な操作条件のもとに混合接触される抽出工程を経て製造される。

【0017】本発明に使用されるジメチルスルホキシドは、多環芳香族化合物の測定法であるIP346試験法に使用されている溶剤で、基本的に多環芳香族化合物の溶解選択性に優れている溶剤である。

【0018】先に述べた潤滑油精製工程に使用されるフルフラール、フェノールまたはn-メチルピロリドン等と同様に、ジメチルスルホキシドもまた潤滑油精製工程の芳香族化合物抽出溶剤として用いられている事は周知の通りである(IPPプロセス)。しかしながら、ジメチルスルホキシドは他の溶剤と少しその極性を異にし、他の溶剤が多環芳香族化合物のみならず有用な非発ガン性の芳香族化合物まで溶解する高い溶解力を持っているのに対し、ジメチルスルホキシドは芳香族化合物より極性の高い多環芳香族化合物に対する選択的な溶解性が高く、溶解力そのものは他の溶剤より低いという特徴を有している。かくしてこの特徴を優先的に利用する事によって本発明は成り立っている。

【0019】更に、IP346試験法では室温(23℃)で行う事によって多環芳香族化合物の抽出選択性をより高め、且つ試料を10倍量以上のシクロヘキサンで希釈し、溶剤比25で行う事で抽出操作の接触効率と抽出速度を高める工夫がなされている。IP346試験法の操作条件の適用は、先ず室温抽出は原料エキストラクトの高粘性のためハンドリングが難しい点で不可能であり、次に原料の希釈や溶剤比25の適用は溶剤量ばかり大きくなりその回収にコストがかかりすぎるなど、経済的にも工業化の点でも現実的でなく、本発明のように適切な操作条件の適用が必要である。

【0020】本発明者らは鋭意研究の末、ジメチルスルホキシドの性能を十分に発揮する操作条件の開発に成功し、本発明の完成に至ったのである。以下に本発明の詳細を適用する原料油から操作条件まで順に説明する。

【0021】本発明に供される原料油は、原油の分留(特に減圧蒸留)により得られる沸点範囲240～650℃の潤滑油留分を、更に潤滑油精製工程においてフルフラール、フェノールまたはn-メチルピロリドンに代

表される極性溶剤で抽出処理して得られる、芳香族炭化水素化合物に富んだ抽出油が適用される。また、減圧蒸留残さよりプロパン等の軽質炭化水素により、アスファルト物質を除去された脱れき油を更にフルフラール、フェノールまたはn-メチルピロリドンに代表される極性溶剤で抽出処理して得られる、芳香族炭化水素化合物に富んだ抽出油も、本発明の原料油として好適に用いる事ができる。

【0022】本発明はこれらの原料油を用いて、多環芳香族化合物の溶解選択性に優れたジメチルスルホキシドを溶剤として用い且つ該溶剤の性能を十分に発揮する操作条件で抽出を行い、発ガン性を有すIP346試験法による多環芳香族化合物を3%未満に抽出除去した、非発ガン性の新規な石油系芳香族炭化水素油を抽出残油として得る事によって達成される。

【0023】本発明に使用される抽出設備は向流接触型の抽出塔であれば、回転円盤を有すRDC (Rotating Disc Contactor) でも充填塔でも適用される。抽出塔の構造によって多少差異はあるが、向流接触型の抽出塔では、塔頂より溶剤を塔底より原料油を投入し、塔内の溶剤中を原料油滴が比重差によって上昇していく事で向流接触しながら抽出操作が行われる。この時油滴粒径が小さい程溶剤との接触面積は大きくなり抽出効率が良くなる。従って、より接触効率を上げ多環芳香族化合物の溶解選択性を上げるためには、塔内の油滴分散効率を上げられるRDCタイプのもののほうがより好ましい。

【0024】抽出操作では原料流量に対する溶剤流量の比を溶剤比といい、抽出温度と共に抽出溶解量を決定する重要な因子である。即ち溶剤比が大きいと、多環芳香族化合物のみならず有用な芳香族化合物をも溶解し、逆に溶剤比が小さすぎると目的の多環芳香族化合物の抽出除去が十分にできない事になる。

【0025】溶剤比は0.8~4.7の範囲で操作され、より好適には1.0~4.5の範囲が適用される。4.7を越えると多環芳香族化合物のみならず有用な芳香族化合物も溶解し、抽出残油のASTM D 2140に規定される組成分析法による芳香族化合物を形成する炭素含有量が26%未満となり、ゴム用プロセスオイルとして有用な芳香族炭化水素油を得ることができない。0.8未満だと、多環芳香族化合物の抽出除去が十分でなく、抽出残油の多環芳香族化合物含有量が3.0%を越えてしまい非発ガン性の芳香族炭化水素油を得ることができない。

【0026】ここで更に重要な事は、溶剤比は原料油の多環芳香族化合物含有量及び抽出操作温度と相関的に0.8~4.7の範囲を取る事にあり、即ち原料油の多環芳香族化合物含有量が多ければ、塔頂温度を上げると共に溶剤比も4.7迄の範囲で大きくする。また逆に多環芳香族化合物含有量の少ない原料油を供する時は、抽出温度も溶剤比も減じる方向で操作条件を相関的に変動

させ、得られる抽出残油の多環芳香族化合物含有量が3.0%未満で且つ芳香族炭素含有量26%以上となる様溶剤比と抽出温度を相関的に操作する事である。

【0027】塔頂温度は、90~135℃の範囲で、より好ましくは95~125℃の範囲である。塔頂温度は、抽出操作に於ける溶解量並びに溶解する留分の極性即ち溶剤への溶解性を決定する重要な因子で、90℃未満だとIP346試験法に規定される多環芳香族化合物の溶解量が極端に減少し、抽出残油のIP346試験法によるPCA値を3.0重量%未満にする事が難しくなる。また135℃を越えると多環芳香族化合物のみならず芳香族化合物の溶解量も増大し、抽出残油のIP346試験法によるPCA値は3.0重量%より大幅に減じられるものの、含まれる芳香族化合物の減少が大きく、芳香族炭素含有量が26%未満となり、ゴム用プロセスオイルとして有用な芳香族炭化水素油を収率良く製造する事が難しくなる。従って塔頂温度は90~135℃の範囲、更に好適には95~125℃の範囲が望ましい。

【0028】塔底温度は60~115℃の範囲が望ましく、且つ塔頂温度より低い温度でなければならない。塔底温度は塔頂温度との差を利用して、溶質の内部環流即ち塔頂で溶剤に溶解したものが塔底のより低い温度で溶出し、塔内を環流する事による抽出操作の溶解選択性に重要な因子となっている。

【0029】この意味では、塔底温度はより低い温度を採用し、塔頂との温度勾配を大きく取る方が有利であるが、温度勾配を大きく取りすぎると内部環流が大きくなりすぎ、フラッシング等の現象を引き起こし抽出操作ができなくなるので問題である。

【0030】また使用される抽出塔の構造によって差異はあるが、向流接触型の抽出塔では原料油の塔内への投入が塔底より行われるため、原料油の投入温度が塔底温度の実質的な制御を行うが、本発明の原料油では投入温度が60℃未満となると、原料油の流動粘度上昇のため、ポンプアップに多大な動力を要すると共に、抽出塔内での接触効率を上げるための原料油の分散に対する攪拌動力も大きくなり、プロセスコストを引き上げる事となり問題である。また115℃を越えると塔頂との温度勾配が小さくなり溶解選択性を落とし、芳香族炭化水素化合物含有量Ca26%以上の有用な芳香族炭化水素油を収率良く得る事が難しくなる。よって塔底温度は60~115℃の範囲が望ましく、且つ塔頂温度より低い温度でなければならない。

【0031】本発明の抽出操作にとって、塔頂と塔底の温度勾配は必須要件ではないが、その温度差を20~40℃に取った時、最も安定的に抽出操作が達成された。よって塔底温度は塔頂温度と相関的に、即ち温度勾配を20~40℃とする様に塔頂及び塔底の温度を適用される事が好ましい。

【0032】かくして得られる抽出残油及び抽出油は、

通常の溶剤回収系を経て製品となる。また回収された溶剤は抽出塔にリサイクル使用される。

【0033】抽出残油より得られる本発明の芳香族炭素含有量26%以上で且つPCA含有量3%未満の石油系芳香族炭化水素油は、従来より使用されているゴム用プロセスオイルやインク配合油と同等の性能を有し、且つ安全で環境を汚さない非発ガン性の石油系芳香族炭化水素油となる。

【0034】特に芳香族炭素含有量26%以上は、26%未満だとゴムとの親和性及び溶解性が不足し、それを使用したゴム製品の物性、特に引張強度の低下と伸びの*

*低下を引き起こし、添加量を増すとブリードするという点に於いて、本発明の芳香族炭化水素油に必須の要件である。

【0035】以下に本発明の実施例を示す。発明は、より顕著な特徴を示す操作条件から得られるデータと、比較例として示すデータの、以下の実施例によって更に詳細に説明されるであろう。しかし本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

【0036】

【実施例】

【表1】

原料油として用いた石油系炭化水素油の性状

	軽質潤滑油の エキストラクトA	中質潤滑油の エキストラクトB
密度 @15℃	1.0137	1.0107
粘度 @100℃, mm ² /s	9.132	23.17
屈折率 @20℃	1.5733	1.5770
アニリン点, °C	14	30
ASTM D 2140, Ca%	46.5	44.0
DMSO抽出分, wt%	27.4	20.5
	重質潤滑油の エキストラクトC	脱れき油の エキストラクトD
密度 @15℃	1.0189	0.9812
粘度 @100℃, mm ² /s	57.85	71.32
屈折率 @20℃	1.5759	1.5517
アニリン点, °C	39	70
ASTM D 2140, Ca%	43.5	34.0
DMSO抽出分, wt%	14.0	4.2

表1に本発明で用いた原料油の性状を示す。原料油として用いられる潤滑油留分及び脱れき油のエキストラクトは、原油の種類、蒸留精製法及び脱れき操作の条件、更に溶剤抽出法の過酷度によって変動し、その性状はこの4種に限定されないが、概ねそれらを代表するものであ

る。ここで、軽質潤滑油留分とは沸点範囲260～480℃の潤滑油留分を表し、同様に中質潤滑油留分とは沸点範囲360～550℃及び重質潤滑油留分とは370～680℃の潤滑油留分を表す。これらの原料油は粘度や引火点等の物理性状の調整の後、市販のゴム用プロセ

スオイルとして用いられているものである。原料油の性状値は、以下の試験法によって測定した。

密度：JIS K 2249（原油及び石油製品－密度試験方法及び密度・質量・容量換算表）の5．振動式密度試験方法
粘度：JIS K 2283（原油及び石油製品－動粘度試験方法及び粘度指数算出方法）

屈折率：JIS C 2101（電気絶縁油試験方法）の14．4＊

＊アッペ屈折計による場合

アニリン点：JIS K 2256（石油製品アニリン点及び混合

アニリン点試験方法）

芳香族炭素含有量：ASTM D 2140

DMSO抽出分：IP 346試験

【0037】

【表2】

本発明による抽出操作の結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
原料油	エキストラクトA	エキストラクトA	エキストラクトB	エキストラクトB
抽出条件、 溶剤比 塔頂温度、℃ 塔底温度、℃	3.2 90 60	1.3 115 80	3.8 105 75	1.8 125 95
抽出残油収率, vol%	51	46	67	59
抽出残油性状 密度 @15℃ 粘度 @100℃, mm ² /s ASTM D 2140, Ca% DMSO抽出分, wt%	0.9193 6.506 28.0 2.6	0.8982 6.385 27.5 1.2	0.9753 20.25 32.5 2.9	0.9644 18.77 29.5 2.5
	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
原料油	エキストラクトC	エキストラクトC	エキストラクトD	エキストラクトD
抽出条件、 溶剤比 塔頂温度、℃ 塔底温度、℃	3.2 115 90	1.4 130 110	4.5 110 95	4.2 135 115
抽出残油収率, vol%	69	61	72	64
抽出残油性状 密度 @15℃ 粘度 @100℃, mm ² /s ASTM D 2140, Ca% DMSO抽出分, wt%	0.9802 40.95 33.0 2.7	0.9763 39.46 31.0 2.2	0.9628 53.46 30.5 2.8	0.9510 48.35 26.5 1.8

表2は本発明による抽出処理の結果である。実施例1は、原料油に軽質潤滑油留分のエキストラクトAを用いて、塔頂温度90℃、塔底温度60℃、溶剤比3.2で抽出処理を行い、芳香族炭素含有量(Ca)28.0%で且つDMSO抽出量(PCA含有量)2.6%の抽出

油を51%の収率で得た。実施例2は、原料油に軽質潤滑油留分のエキストラクトAを用いて、塔頂温度115℃、塔底温度80℃、溶剤比1.3で抽出処理を行い、芳香族炭素含有量(Ca)27.5%で且つDMSO抽出量1.2%の抽出油を46%の収率で得た。実施例3

は、原料油に中質潤滑油留分のエキストラクトBを用いて、塔頂温度105℃、塔底温度75℃、溶剤比3.8で抽出処理を行い、芳香族炭素含有量(Ca)32.5%で且つDMSO抽出量2.9%の抽出油を67%の収率で得た。実施例4は、原料油に中質潤滑油留分のエキストラクトBを用いて、塔頂温度125℃、塔底温度95℃、溶剤比1.8で抽出処理を行い、芳香族炭素含有量(Ca)29.5%で且つDMSO抽出量2.5%の抽出油を59%の収率で得た。実施例5は、原料油に重質潤滑油留分のエキストラクトCを用いて、塔頂温度115℃、塔底温度90℃、溶剤比3.2で抽出処理を行い、芳香族炭素含有量(Ca)33.0%で且つDMSO抽出量2.7%の抽出油を69%の収率で得た。実施例6は、原料油に重質潤滑油留分のエキストラクトCを用いて、塔頂温度130℃、塔底温度110℃、溶剤比1.4で抽出処理を行い、芳香族炭素含有量(Ca)31.0%で且つDMSO抽出量2.2%の抽出油を61

10 %の収率で得た。実施例7は、原料油に重質潤滑油留分のエキストラクトCを用いて、塔頂温度110℃、塔底温度95℃、溶剤比4.5で抽出処理を行い、芳香族炭素含有量(Ca)30.5%で且つDMSO抽出量2.6%の抽出油を72%の収率で得た。実施例8は、原料油に減圧蒸留残さの脱れき油のエキストラクトDを用いて、塔頂温度135℃、塔底温度115℃、溶剤比4.2で抽出処理を行い、芳香族炭素含有量(Ca)26.5%で且つDMSO抽出量1.8%の抽出油を64%の収率で得た。以上に示される様に、本発明によって製造される新規な石油系芳香族炭化水素油は、IP346試験法に規定される発ガン性の多環芳香族化合物含有量3%未満の実質的に非発ガン性で、且つASTM D 2140に規定される芳香族含有量Ca 26%以上の芳香族炭化水素油となる。

【0038】

【表3】

本発明によらない抽出操作の結果

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
原料油	エキストラクト A	エキストラクト B	エキストラクト B
抽出条件.			
溶剤比	3.5	2.1	5.2
塔頂温度, °C	75	90	120
塔底温度, °C	60	55	90
抽出残油収率, vol%	78	83	38
抽出残油性状			
密度 @15°C	0.9834	0.9827	0.9546
粘度 @100°C, mm ² /s	7.840	19.69	15.73
ASTM D 2140, Ca%	34.5	30.0	24.5
DMSO抽出分, wt%	4.7	6.5	1.1
	比較例 4	比較例 5	比較例 6
原料油	エキストラクト C	エキストラクト C	エキストラクト D
抽出条件.			
溶剤比	3.5	5.0	4.5
塔頂温度, °C	80	135	80
塔底温度, °C	60	110	65
抽出残油収率, vol%	78	63	78
抽出残油性状			
密度 @15°C	0.9837	0.9689	0.9649
粘度 @100°C, mm ² /s	35.83	33.18	51.27
ASTM D 2140, Ca%	34.5	24.5	32.5
DMSO抽出分, wt%	6.1	1.5	3.5

表3は本発明によらない抽出処理の結果である。比較例1～6は本発明による抽出条件、即ち溶剤比0.8～5.2、塔頂温度90～135°C、塔底温度60～115°Cの範囲のいずれかの条件をはずれると、芳香族炭素含有量26%以上またはPCA含有量3.0%未満のど

40

ちらか一方を満足できても、芳香族炭素含有量26%以上で且つPCA含有量3.0%未満の有用な芳香族炭化水素油を得る事ができない。

【0039】

【表4】

本発明によらない溶剤の抽出操作の結果

	比較例7	比較例8	比較例9
原料油	エキストラクトA	エキストラクトB	エキストラクトB
抽出条件.			
溶剤種	フルフラール	フルフラール	フェノール
溶剤比	3.2	2.8	4.5
塔頂温度	50	50	60
塔底温度	40	40	50
抽出残油収率, vol%	36	41	69
抽出残油性状			
密度 @15℃	0.8413	0.9459	0.9412
粘度 @100℃, mm ² /s	5.307	14.05	13.97
ASTM D 2140, Ca%	22.0	23.5	21.5
DMSO抽出分, wt%	2.4	1.2	1.1
	比較例10	比較例11	比較例12
原料油	エキストラクトC	エキストラクトC	エキストラクトD
抽出条件.			
溶剤種	フルフラール	フェノール	フルフラール
溶剤比	1.9	3.8	2.5
塔頂温度	80	60	80
塔底温度	60	50	60
抽出残油収率, vol%	43	47	53
抽出残油性状			
密度 @15℃	0.9277	0.9272	0.9503
粘度 @100℃, mm ² /s	27.89	28.31	41.47
ASTM D 2140, Ca%	24.5	25.5	25.5
DMSO抽出, wt%	1.6	1.7	1.4

表4は本発明によらない溶剤を使用した抽出操作の結果を示す。基本的にフルフラール、フェノール類はジメチルスルホキシドに比較して、芳香族炭化水素類の溶解力が高く、本発明の抽出温度条件よりかなり低い温度条件を適用しないと、抽出残油として有用な芳香族炭化水素油を収率良く採取する事ができない。比較例6～12は、その辺の事情を考慮した抽出温度条件を適用しているが、なお抽出残油として得られる芳香族炭化水素油の

収率は、本発明より低いものとなっている。また、溶解量が多いためDMSO抽出分即ちPCA含有量は3.0%未満となるものの、有用な芳香族炭化水素化合物まで溶解抽出してしまうため、芳香族炭化水素化合物含有量Ca26%以上の有用な芳香族炭化水素油を抽出残油として得る事ができない事が明示される。

【0040】

【表5】

ゴム用プロセスオイルとしての評価配合例

ゴム配合	phr
SBR#1502 (日本合成ゴム)	100
酸化亜鉛#1 (白水化学)	5
ステアリン酸 (日本油脂)	1
FEFブラック (東海カーボン)	50
プロセスオイル	20
加硫促進剤MBTS (大内新興化学)	1.2
加硫促進剤TMTD (大内新興化学)	0.2
硫黄	2.0

表5は本発明によって得られた芳香族炭化水素油及び比較例による炭化水素油をゴム用プロセス油として評価するためのゴム配合を示している。検討に使用したゴム配合は、原料ゴムやカーボンブラック及びプロセスオイル等の配合材料の検討に使われる、JIS K 6383 (合成ゴムSBRの試験方法)の標準配合表No. 1の非油添ゴム*

*用配合に準じた配合系を使用し、またゴム配合のロールによる混練方法も同試験方法に記載されている方法によって行った。

【0041】

【表6】

ゴム用プロセスオイルとしての評価

	比較例13	実施例9	比較例14
プロセスオイル種	市販のプロセイルNA	実施例1のオイル	比較例7のオイル
密度 015℃	1.0142	0.9193	0.8413
粘度 0100℃, mm ² /s	9.210	6.506	5.307
ASTM D 2140, Ca%	46.0	28	22.0
DMSO抽出分, wt%	27.5	2.6	2.4
加硫条件	150℃×20分	←	←
製品物性			
硬さ (JIS A)	53	53	51
引張強度 (Kg/cm ²)	182	176	161
300%引張応力 (Kg/cm ²)	84	86	98
伸び (%)	543	526	487
引裂強度 (Kg/cm)	41	40	38
オイルブリード性	なし	なし	有り

【表7】

ゴム用プロセスオイルとしての評価

	比較例15	実施例10	実施例11	比較例16	比較例17
プロセスオイル種	市販の プロセスオイルB	実施例3の オイル	実施例4の オイル	比較例3の オイル	比較例8の オイル
密度 ①15℃	1.0135	0.9753	0.9644	0.9546	0.9459
粘度 ①100℃, cm^2/s	23.10	20.25	18.77	15.73	14.05
ASTM D 2140, Ca%	44.0	32.5	29.5	24.5	23.5
DMSO抽出分, wt%	20.5	2.9	2.5	1.1	1.2
加硫条件	160℃×20分	←	←	←	←
製品物性					
硬さ (JIS A)	54	53	53	52	51
引張強度 (Kgf/cm^2)	203	197	188	164	147
300%引張応力 (Kgf/cm^2)	84	88	92	102	98
伸び (%)	583	582	576	503	501
引裂強度 (Kgf/cm)	44	42	43	41	40
オイルブリード性	なし	なし	なし	有り	有り

【表8】

ゴム用プロセスオイルとしての評価

	比較例18	実施例12	実施例13	実施例14	比較例19	比較例20
プロセスオイル種	市販の プロセスオイルC	実施例5の オイル	実施例6の オイル	実施例8の オイル	比較例5の オイル	比較例10の オイル
密度 ①15℃	1.0154	0.9802	0.9763	0.951	0.9689	0.9277
粘度 ①100℃, cm^2/s	57.3	40.95	39.46	48.35	33.18	27.89
ASTM D 2140, Ca%	43.0	33.0	31.0	26.5	24.5	24.5
DMSO抽出分, wt%	13.5	2.7	2.2	1.8	1.5	1.6
加硫条件	160℃×20分	←	←	←	←	←
製品物性						
硬さ (JIS A)	54	53	53	54	52	51
引張強度 (Kgf/cm^2)	251	249	242	241	214	208
300%引張応力 (Kgf/cm^2)	96	95	96	97	108	115
伸び (%)	621	613	605	625	573	569
引裂強度 (Kgf/cm)	47	46	46	47	43	41
オイルブリード性	なし	なし	なし	なし	有り	有り

表6～表8は従来より使用されている芳香族系ゴム用プロセスオイルの表5の配合によるゴム物性の検討結果を基準として、本発明によって得られた芳香族炭化水素油、並びに本発明によらない比較例3、5、7、8及び10により得られた炭化水素油の比較検討結果を示す。ゴム配合物性は、適用されるプロセスオイルの粘度グレードによって基準物性が異なってくるので、本発明の実施例及び比較例によって得られたオイルは、その原料油の粘度グレードにあわせて比較を行った。即ち、表6では原料エキストラクトAの群、表7では原料エキストラクトBの群、表8では原料エキストラクトCの群とした。なお、脱れき油エキストラクトは対応する市販プロセス油がないので、表8の群に加えた。加硫条件は日本合成ゴム製のキュラストメータによって測定した結果より決定し、すべてのオイルに対し一定条件とした。加硫はプレス加硫機によって行った。製品物性の測定は、硬さは JIS K 6301 (加硫ゴム物理試験方法)、引張強度

と300%引張応力及び伸びは JIS K 6251 (加硫ゴムの引張試験方法)、引裂強度は JIS K 6252 (加硫ゴムの引裂試験方法)、オイルブリード性については室温で48時間放置後の外観目視検査によって行った。

【0042】表6の実施例9は、本発明による芳香族炭化水素油の検討結果で、比較例13の市販のプロセスオイルAの結果と比較して全く遜色のない配合物性を示す事が確認された。比較例14は本発明によらない炭化水素油の検討結果で、比較例13の市販のプロセスオイルの結果と比較して、特に引張強度及び伸びが極端に悪くなり、更にプロセスオイル配合部数20部でオイルブリードが観察され、使用に耐えないものである事が確認された。

【0043】表7の実施例10、11は、本発明による芳香族炭化水素油の検討結果で、比較例15の市販のプロセスオイルBの結果と比較して全く遜色のない配合物性を示す事が確認された。比較例16、17は本発明に

よらない炭化水素油の検討結果で、比較例 15 の市販のプロセスオイルの結果と比較して、特に引張強度及び伸びが極端に悪くなり、更にプロセスオイル配合部数 20 部でオイルブリードが観察され、使用に耐えないものである事が確認された。

【0044】表 8 の実施例 12、13、14 は、本発明による芳香族炭化水素油の検討結果で、比較例 18 の市販のプロセスオイル C の結果と比較して全く遜色のない配合物性を示す事が確認された。比較例 19、20 は本
10 発明によらない炭化水素油の検討結果で、比較例 18 の市販のプロセスオイルの結果と比較して、特に引張強度及び伸びが極端に悪くなり、更にプロセスオイル配合部

数 20 部でオイルブリードが観察され、使用に耐えないものである事が確認された。

【0045】

【発明の効果】本発明は、以上に説明したように構成されているので、以下に記載される効果を発現する。本発明は、従来よりゴム用プロセスオイルとして使用されている発ガン性の多環芳香族化合物を含む石油系芳香族炭化水素油と同等の性能を有する、非発ガン性の石油系芳香族炭化水素油を、従来の石油系芳香族炭化水油から、
10 ジメチルスルホキシドを使用した溶剤抽出法によって、簡単に且つ経済的に有利に製造する方法を提供する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.